

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-327183

(43)Date of publication of application : 18.11.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

H01M 2/34

H01M 4/02

H01M 4/62

(21)Application number : 2003-
118941

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC
CORP

(22)Date of filing : 23.04.2003

(72)Inventor : AIHARA SHIGERU
KICHISE MAKIKO
HAMANO KOJI
NISHIMURA TAKASHI
YOSHIOKA SEIJI
TAKEMURA DAIGO
KURIKI HIRONORI
HIROI OSAMU
ARAKANE ATSUSHI

(54) BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery provided with a separator with excellent heat resistance and ionic conduction property and provided with electrodes having active material layers containing a material having a reaction cutoff function or a current cutoff function at 90-160° C, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: In this battery provided with the separator holding an electrolyte and electrodes arranged on both sides of the separator holding the electrolyte and having the active material layers, the separator holding the electrolyte has ionic conduction property and made of the material having heat resistance higher than 160° C, and at least one of the active material layers contains the material having the reaction cutoff function or the current cutoff function at 90-160 ° C. The reaction cutoff function or the current cutoff function has reversibility to temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-327183

(P2004-327183A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------------|----------------|-------------|
| HO 1 M 10/40 | HO 1 M 10/40 Z | 5 H 0 2 1 |
| HO 1 M 2/16 | HO 1 M 2/16 P | 5 H 0 2 2 |
| HO 1 M 2/34 | HO 1 M 2/34 A | 5 H 0 2 9 |
| HO 1 M 4/02 | HO 1 M 4/02 B | 5 H 0 5 0 |
| HO 1 M 4/62 | HO 1 M 4/62 Z | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) | | |

(21) 出願番号 特願2003-118941 (P2003-118941)
 (22) 出願日 平成15年4月23日 (2003. 4. 23)

(71) 出願人 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
 (74) 代理人 100057874
 弁理士 曾我 道照
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性及びイオン伝導性に優れるセパレータと、90℃～160℃において、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含む活物質層を有する電極とを備えた電池及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 電解質を保持するセパレータと、前記電解質を保持するセパレータの両面にそれぞれ配置され、活物質層を有する電極とを具備した電池において、前記電解質を保持するセパレータが、イオン伝導性を有しており、160℃より高い耐熱性を有する材料から構成され、且つ少なくとも一方の前記活物質層が、90℃～160℃において、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含むことを特徴とする電池である。そして、前記反応遮断機能又は電流遮断機能は、温度に対して可逆性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質を保持するセパレータと、前記電解質を保持するセパレータの両面にそれぞれ配置され、活物質層を有する電極とを具備した電池において、
前記電解質を保持するセパレータは、イオン伝導性を有しており、160℃より高い耐熱性を有する材料から構成され、且つ少なくとも一方の前記活物質層は、90℃～160℃において、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含むことを特徴とする電池。

【請求項 2】

前記反応遮断機能又は電流遮断機能が、温度に対して可逆性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記 160℃より高い耐熱性を有する材料が、絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を含むか、又は 160℃より高い融点を有する多孔質樹脂膜からなり、且つ前記 90℃～160℃において、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料が、活物質、PTC 導電性材料及びバインダーを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記 PTC 導電性材料が、導電性充填材及び結晶性樹脂を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記導電性充填材が、カーボン材料、導電性非酸化物及びこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項 4 に記載の電池。

【請求項 6】

前記結晶性樹脂が、90～160℃の融点を有することを特徴とする請求項 4 に記載の電池。

【請求項 7】

電解質を保持するセパレータと、前記電解質を保持するセパレータの両面にそれぞれ配置され、活物質層を有する電極とを具備した電池の製造方法であって、
活物質、PTC 導電性粒子及びバインダーを含む活物質層ペーストを一方の集電体上に塗布して、一方の電極を製造する工程と、
活物質及びバインダーを含む活物質層ペーストを他方の集電体上に塗布して、他方の電極を製造する工程と、
絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を含み、電解質を保持するセパレータを、前記一方の電極の活物質層面と前記他方の電極の活物質層面との間に挟み込む工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項 8】

電解質を保持するセパレータと、前記電解質を保持するセパレータの両面にそれぞれ配置され、活物質層を有する電極とを具備した電池の製造方法であって、
活物質、PTC 導電性粒子及びバインダーを含む活物質層ペーストを一方の集電体上に塗布して、一方の電極を

製造する工程と、

活物質及びバインダーを含む活物質層ペーストを他方の集電体上に塗布して、他方の電極を製造する工程と、
絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を含むセパレータペーストを絶縁性基材上に塗布して、電解質を保持するセパレータを製造する工程と、

前記一方の電極の活物質層面と前記他方の電極の活物質層面との間に、前記電解質を保持するセパレータを挟み込む工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

10 【請求項 9】

電解質を保持するセパレータと、前記電解質を保持するセパレータの両面にそれぞれ配置され、活物質層を有する電極とを具備した電池の製造方法であって、

活物質、PTC 導電性粒子及びバインダーを含む活物質層ペーストを一方の集電体上に塗布して、一方の電極を製造する工程と、

活物質及びバインダーを含む活物質層ペーストを他方の集電体上に塗布して、他方の電極を製造する工程と、
絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を含むセパレータペーストを一方の電極の活物質層面上に塗布し、その上に前記他方の電極の活物質層面を重ね合わせる工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性及びイオン伝導性に優れたセパレータと、短絡電流の増大を抑制することのできる電極とを備えた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯型電子機器の発達に伴い、電源として使用されている電池の高容量化及び高出力密度化が進みつつある。これらの要求を満たす電池として、リチウムイオン二次電池が注目されている。リチウム二次電池は、高電圧、高エネルギー密度であることから、内部短絡や外部短絡などによる異常発熱に対する十分な対応策が必要とされている。

現在実用化されているリチウム二次電池では、リチウム-コバルト複合酸化物などの活物質粉末、電子伝導性粉末及びバインダー樹脂を混合してペースト状にし、それをアルミニウム集電体に塗布したものを正極として用い、炭素系等の活物質粉末及びバインダー樹脂を混合してペースト状にし、それを銅集電体に塗布したものを負極として用い、120～160℃の融点を有するポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜をセパレータとして用いている。このような電池においては、短絡等が発生して異常発熱すると、樹脂が熔融して膜内の微多孔が閉塞され、セパレータのイオン伝導性が低下し、これにより短絡電流を遮断させるという対応策がとられている。しかしながら、樹脂の融点よりも更に温度が上昇すると、

樹脂が溶融、流動化してしまい、セパレータ自体が収縮したり、セパレータに大きな穴が生じたりすることにより、正極及び負極間の絶縁が不十分となり内部短絡に至る恐れがある。

【0003】

そこで、1000℃以上の融点を有する無機酸化物などの絶縁性物質粒子と、200℃程度の融点を有するバインダー樹脂との集合体からなる耐熱性の優れる多孔質セパレータを用いた電池が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、電池の温度上昇に伴って抵抗が大きくなる活物質層を有する電極を用いることにより、温度が異常上昇した時の電流を減少させる電池が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】

国際公開第97/08763号パンフレット

【特許文献2】

国際公開第99/40640号パンフレット

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の耐熱性の優れる多孔質セパレータを用いた電池では、多孔質セパレータの融点が高いために、短絡等による電池の異常温度上昇時に電池反応を遮断する機能がなく、低融点材料を含有させた多孔質セパレータの場合には、異常温度上昇時に電池反応を遮断する機能を有するが、この機能が一旦働くと、多孔質セパレータが目詰まりしてしまうために、温度が下がっても電池として使用できなくなるという問題がある。また、上記の電池温度上昇に伴って抵抗が大きくなる電極を用いた電池では、セパレータに耐熱性を有する材料を用いていないため、短絡等による電池の異常温度上昇時にセパレータが目詰まりし、温度が下がっても電池として使用できなくなるという問題がある。

【0006】

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、イオン伝導性及び耐熱性に優れるセパレータと、90℃～160℃において、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含む活物質層を有する電極とを備えた電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、電解質を保持するセパレータと、前記電解質を保持するセパレータの両面にそれぞれ配置され、活物質層を有する電極とを具備した電池において、前記電解質を保持するセパレータが、イオン伝導性を有しており、160℃より高い耐熱性を有する材料から構成され、且つ少なくとも一方の前記活物質層が、90℃～160℃において、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含むことを特徴とする電池である。

【0008】

【発明の実施の形態】

図1は、本実施の形態による電池の断面図である。図1において、電池は、電解質を保持するセパレータ3と、電解質を保持するセパレータ3の一方の面に配置され、正極活物質層6を有する正極1と、電解質を保持するセパレータ3の他方の面に配置され、負極活物質層7を有する負極2とを備えている。そして、電解質を保持するセパレータ3は、絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を含むか、又は160℃より高い融点を有する多孔質樹脂膜からなるものであり、少なくとも一方の活物質層6、7は、活物質8、PTC導電性材料9及びバインダー10を含むものである。さらに、正極は正極集電体4を有し、負極は負極集電体5を有しており、電解質を保持するセパレータには電解液11が含浸されている。そして、これらの電極、電解質を保持するセパレータ及び電解液は、電池容器12によって包含されている。

【0009】

【電極】

本実施の形態における電極は、90℃～160℃において反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含む活物質層を有する。この反応遮断機能とは、所定温度において、活物質の表面をコーティングするなどにより活物質の反応を遮断する機能やイオンの経路を閉塞するなどにより電解質イオンの移動を遮断する機能を示し、電流遮断機能とは、所定温度において、電極の抵抗が増大するなどの電極中の電子の流れを遮断する機能を示している。より具体的には、90℃～160℃において反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料は、電極活物質、PTC導電性材料及びバインダーを含むものである。そして、その活物質層は集電体上に配置されている。本実施の形態において、正極に用いる活物質としては、例えば、コバルト、マンガン、ニッケルなどの遷移金属のリチウム複合酸化物及び各種の添加元素を含有するこれらのリチウム複合酸化物、銅、鉄、クロム、チタン、アルミニウムなどの金属のリチウム複合酸化物及び各種の添加元素を含有するこれらのリチウム複合酸化物、リチウムとバナジウム、リチウムとモリブデン、リチウムとカルコゲンなどの複合化合物及び各種の添加元素を有するこれらの複合化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリジサルファイドなどの複合ポリマーを挙げることができ、これらを単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。活物質層に含まれる正極活物質の割合は、50重量%～98重量%が好ましく、70重量%～98重量%がより好ましい。正極に用いる活物質の平均粒子径は、0.05～100μmが好ましく、0.1～50μmがより好ましい。この範囲内であれば、活物質の充填密度を高められ、且つ、他の材料との接触が良好となるので、電池特性を向上させることができる。負極に用いる活物質としては、例えば、易黒鉛化炭素、

難黒鉛化炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、ポリアセンなどの炭素質材料、 $V-Sn$ 、 $Cu-Sn$ 、 $Fe-Sn$ 、 $Sn-S_2$ 、 SnO などのすず系の合金化合物やホウ素系の酸化物、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ などの窒化物を挙げることができ、化学的特性に関わらず用いることができる。これらの中でも、その形状は粒状のものが用いられる。活物質層に含まれる負極活物質の割合は、50重量%～98重量%が好ましく、70重量%～98重量%がより好ましい。負極に用いる活物質の平均粒子径は、 $0.05 \sim 100 \mu m$ が好ましく、 $0.1 \sim 50 \mu m$ がより好ましい。この範囲内であれば、活物質の充填密度を高められ、且つ、他の材料との接触が良好となるので、電池特性を向上させることができる。また、負極活物質として、金属リチウムを用いることもでき、粒状、箔状いずれの形状のものでもよい。

【0010】

また、上記の正極活物質及び負極活物質の導電性を補うために、導電助剤を併用してもよい。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック及び人造黒鉛などの炭素質材料、金属材料、導電性を有する金属化合物、導電性を有する高分子を挙げることができる。

【0011】

本実施の形態において、PTC (Positive Temperature Coefficient) 導電性材料とは、所定の温度域、特に $90^\circ C \sim 160^\circ C$ 付近の温度で、その抵抗値の変化率が増加し、それによりその抵抗が大きくなる特性（以下、PTC特性と略す）を有する材料を意味する。このPTC導電性材料を活物質層に含有させることで、電極の温度が $90^\circ C \sim 160^\circ C$ に上昇した時、短絡電流を減少させることができる。このPTC導電性材料は、セラミックス系材料や導電性充填材と結晶性樹脂とを含有する複合材料などがある。セラミックス系材料の場合、温度に対するセラミックス材料自身の構造変化（キュリー温度における構造転移）によりPTC特性が発現する。導電性充填材と結晶性樹脂とを含有する複合材料の場合、その結晶性樹脂が軟化、熔融し、体積膨張することによりそれ自身の抵抗値が上昇する。従って、PTC特性を示す温度は、PTC導電性材料中に含まれる結晶性樹脂の融点に依存するので、結晶性樹脂の種類を変えることにより、PTC特性を示す温度を調節することが可能である。このPTC特性を示す温度が $90^\circ C$ 以下であることは安全性の確保という観点からは好ましいが、電池が通常使用される温度範囲において電極の抵抗値が上昇することになるので電池性能の低下が起こる。また、PTC特性を示す温度が $160^\circ C$ を越す場合には、電池の内部温度がこの温度まで上昇することになり、安全面の観点から好ましくない。従って、PTC特性を示す温度は $90^\circ C \sim 160^\circ C$ の範囲となるように、PTC導電性材料を設計することが望まし

い。一方、正常時（即ち、PTC特性を示す前）における電極の抵抗の大きさは、活物質層に対するPTC導電性材料の割合を変えることにより調節することができ、抵抗値の変化割合（ $(90^\circ C \sim 160^\circ C$ における抵抗値－正常時における抵抗値）／正常時における抵抗値）は、1.5～10,000が好ましい。本実施の形態におけるPTC導電性材料は、上記のPTC特性を2回以上発現できるような可逆性を有しており、一度PTC特性を示した後に温度を下げると、抵抗値が再び低下するものである。本実施の形態において、可逆性を有するとは、正常時における抵抗値からPTC特性発現時の抵抗値への変化量を100%とした場合、PTC特性を示した後に温度を下げた時の抵抗値が90%以下になることを言う。

【0012】

導電性充填材としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー及び金属炭化物などのカーボン材料の他、金属窒化物、金属ケイ素化合物及び金属ホウ化物などの導電性非酸化物を挙げることができ、これらを単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。カーボンブラックとは、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ランプブラックなどである。金属炭化物とは、例えば、 TiC 、 ZrC 、 V_4C_3 、 VbC 、 TaC 、 Mo_2C 、 WC 、 B_4C 、 Cr_3C_2 などである。金属窒化物とは、例えば、 TiN 、 ZrN 、 VN 、 NbN 、 TaN 、 Cr_2N などである。金属ホウ化物とは、例えば、 TiB_2 、 ZrB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB 、 MoB 、 WB などである。PTC導電性材料に含まれる導電性充填材の割合は、30重量%～80重量%が好ましく、この範囲内であれば、電極の導電性をより向上させることができる。

【0013】

結晶性樹脂としては、 $90^\circ C \sim 160^\circ C$ の融点を有し、結晶性を示す樹脂であればよく、例えば、高密度ポリエチレン（融点： $130^\circ C \sim 140^\circ C$ ）、低密度ポリエチレン（融点： $110^\circ C \sim 112^\circ C$ ）、ポリウレタンエラストマー（融点： $140^\circ C \sim 160^\circ C$ ）、ポリ塩化ビニル（融点：約 $145^\circ C$ ）などの重合体を挙げることができる。PTC導電性材料に含まれる結晶性樹脂の割合は、20重量%～70重量%が好ましく、この範囲内であれば、電極の導電性を維持しつつ、良好なPTC特性を発現させることができる。

【0014】

PTC導電性材料の製造方法としては、特に限定しないが、例えば、導電性充填材と結晶性樹脂とを混練してペレットにした後、そのペレットをジェットミル装置やボールミル装置などにより粉碎する方法が挙げられる。PTC導電性材料の形状は、好ましくは粒子状であるが、繊維状、鱗片状であってもよい。PTC導電性材料が粒子状の場合、その平均粒子径は、 $0.05 \mu m \sim 2$

0 μm が好ましく、0.1 μm ～10 μm がより好ましい。この範囲内であれば、PTC導電性材料同士がネットワークを形成し易くなるので、正常時における電極の抵抗をより小さくすることができる。

活物質層に含まれるPTC導電性材料の割合は、活物質層の全固形分100重量部に対して、0.5重量部～15重量部が好ましく、0.7重量部～12重量部がより好ましい。この範囲内であれば、正常時における電極の抵抗を小さくし、且つ電池の放電容量を高くすることができる。

【0015】

バインダーは、活物質、PTC導電性材料、導電助剤などの活物質層を構成する材料を接着し、且つ活物質層と集電体とを接着接合させることができるものであればよく、例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシドなどの単独重合体又は共重合体、スチレンーブタジエンゴムなどを挙げることができる。特に、90℃～160℃の融点を有するバインダーを用いることにより、この温度域においてバインダーが熔融し、活物質層を構成する材料間の接着性が低下するので、電極の抵抗が大きくなり、短絡電流を減少させることができる。活物質層に含まれるバインダーの割合は、1重量%～20重量%が好ましく、1重量%～10重量%がより好ましい。この範囲内であれば、活物質層を構成する材料を効率よく接着することができる。

【0016】

本実施の形態において、集電体は、電池内で安定な金属であればよいが、正極にはアルミニウム、負極には銅が好ましく用いられる。集電体の形状は、箔、網状、エクスパンドメタルなど、何れの形状のものでも用いることができる。集電体の厚みは、5 μm ～100 μm が好ましく、5 μm ～25 μm がより好ましい。この範囲内であれば、十分な機械的強度を維持しつつ、電池の薄型化が可能である。

【0017】

〔セパレータ〕

本実施の形態における電解質を保持するセパレータは、イオン伝導性を有しており、160℃より高い耐熱性を有する材料から構成されるものである。本実施の形態において、160℃より高い耐熱性を有する材料とは、160℃より高い温度においても、電極間の電気絶縁性を保持することができ、また一旦温度が160℃以上に上昇した後、温度が100℃以下に冷却した状態においても、イオン伝導性を示す材料を言う。

この耐熱性を維持する温度域は高ければ高いほど安全性の高い電池を提供できることからより好ましいが、正極活物質の自己分解反応が生じてその発熱に耐えられるために300℃まで、より実用的には200℃まで耐熱性を維持できることが好ましく、具体的にはその材料の

300℃まで、より実用的には200℃までの温度域における熱変形率（特に熱収縮率）が好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である必要がある。この熱変形率（特に熱収縮率）が10%より大きいと正負電極間の短絡が生じ易くなる。

このような材料の具体例としては、絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を含むものや、160℃より高い融点を有する多孔質樹脂膜からなるものが挙げられる。

本実施の形態において、セパレータに含まれる絶縁性粒子としては、電気絶縁性を有し、電池内で安定に存在できるものであればよく、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 BeO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 P_2O_5 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 及び ZnO などの無機酸化物、 Si_3N_4 、 BN 、 AlN 、 TiN 及び Ba_3N_2 などの無機窒化物、 SiC 、 ZrC 及び B_4C などの無機炭化物、 MgCO_3 及び CaCO_3 などの無機炭酸塩、 CaSO_4 及び BaSO_4 などの無機硫酸塩、ゼオライト、セピオライト及びパリゴルスカイトなどの多孔質複合セラミックス、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂（アラミド）、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、ABS樹脂を挙げることができ、これらを単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、絶縁性粒子としては、160℃より高い融点を有するもの、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 などの無機酸化物、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド（アラミド）を用いると、セパレータの耐熱性を向上させることができる。

絶縁性粒子の平均粒子径は、正極及び負極に用いる活物質の平均粒子径以下であることが好ましく、1 μm 以下であることがより好ましい。絶縁性粒子の平均粒子径が、活物質の平均粒子径より大きくなると電解質保持能力の低下により、電池特性が低下し、絶縁性粒子の添加効果がなくなってしまう。また、平均粒子径が1 μm より大きくなると、絶縁性粒子が作り出す細孔径と電極の細孔径とが同程度になるので、電解質保持能力が低下する。

絶縁性粒子の形状については、特に限定はしないが、球形状、楕円状、繊維状、鱗片状等が挙げられる。特に球形状のものを用いると、充填密度が上げられるので、セパレータを薄くすることができる。また、楕円状、繊維状、鱗片状のものを用いると、セパレータの空孔体積を

大きくすることができる。

【0018】

本実施の形態において、セパレータに含まれるマトリックス樹脂は、電池内において安定に存在できるものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体などのフッ素ゴム、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス及びアクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックスなどのゴム類、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩などのセルロース誘導体、ポリイミド樹脂及びその前駆体（ポリアミック酸など）を挙げることができる。特に、160℃より高い融点を有し、バインダーの機能を有するものを用いると、セパレータの耐熱性をより向上させることができる。

また、上記の絶縁性粒子又はマトリックス樹脂にイオン伝導性を有するものを用いることにより、セパレータにイオン伝導性を持たせることも可能である。

セパレータ単位体積当たりの絶縁性粒子体積比率とマトリックス樹脂体積比率との和は、0.1～0.8であることが好ましい。体積比率の和が0.1より小さいと、セパレータ中の空隙が大き過ぎるため、機械的強度が弱くセパレータとしての役割を果たせない。また、体積比率の和が0.8より大きいと、セパレータ中の空隙が小さ過ぎるため、空隙中に電解質を十分に保持することができない。より具体的には、セパレータ中に、絶縁性粒子を10重量%～98重量%、マトリックス樹脂を2重量%～90重量%含有させることにより、上記の好ましい体積比率の和とすることができる。

また、セパレータの強度及び正負極間の絶縁性を向上させるために、正負極の活物質層面に挟まれるように基材を入れてもよい。好ましい基材としては、電気絶縁性の多孔質織物、不織布、紙、多孔質膜及びメッシュ、又は正負極間の寸法を安定化することのできる粒状材料を挙げることができる。基材の材質としては、電気絶縁性であればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル、フッ素樹脂（例えば、ポリテトラフルオロエチレン及びポリフッ化ビニリデン等）、ポリイミド樹脂（アラミド樹脂）、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂（例えば、ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイド等）、エポキシ樹脂、アセタール樹脂及びABS樹脂などの樹脂、並びにガラス繊維及びアルミナ繊維などの無機繊維を挙げることができる。

【0019】

セパレータの製造方法としては、特に限定はしないが、

均一に且つ安定に製造できる点から湿式法が好ましい。具体的には、絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を溶媒に分散又は溶解させたペースト（溶液）を、PETなどの樹脂フィルム上に塗布して、乾燥させた後、塗布した膜を剥がすことによりフィルム状のセパレータ（単独膜）を製造する方法、又は絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を溶媒に分散又は溶解させたペースト（溶液）を、電極上に塗布して、電極と接着一体化させたセパレータを製造する方法が挙げられる。前者の方法では、セパレータを薄くすることができるので、電池のエネルギー密度を向上させることができる。後者の方法では、電極とセパレータとが接着一体化するため、外圧を加えなくとも電池として機能するので、金属缶容器等を用いずに軽いフィルム状外装容器が使用できるので、単位重量当たりのエネルギー密度が向上する。更に、電極とセパレータとのずれが生じないため、電極とセパレータとの位置ずれによる短絡が防止できる。

上記の方法で用いる溶媒としては、絶縁性粒子及びマトリックス樹脂が均一に且つ安定に分散又は溶解できるものであればよく、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）及びN,N-ジメチルホルムアルデヒド（DMF）を挙げることができる。また、絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を分散又は溶解させたペースト（溶液）を安定化させるために、添加物を加えてもよい。この添加物は、加熱などにより除去できるものであってもよいし、高温下や高電圧下においても安定に存在し、電池反応を阻害しないものであれば、電池内に残存していてもよい。

絶縁性粒子及びマトリックス樹脂を分散又は溶解させたペースト（溶液）の塗布方法としては特に限定しないが、目的の厚み、塗布形態に合った方法が好ましく、例えば、スクリーン印刷法、バーコーター法、ロールコーター法、グラビア印刷法、ドクターブレード法、ダイコーター法等を挙げることができる。

【0020】

本実施の形態において、セパレータに用いることのできる160℃より高い融点を有する多孔質樹脂膜としては、例えば、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミドなどの微多孔を有する樹脂膜を挙げることができる。また、160℃より高い融点を有し、且つイオン伝導性を有するイオン伝導性セパレータを用いてもよい。イオン伝導性セパレータとしては、イオン伝導性を有する金属酸化物や高分子からなる固体電解質膜や、可塑性を含むゲル電解質膜等が挙げられる。

なお、本実施の形態におけるセパレータは、単層であってもよいし、材質や構成材料比率などの異なる層を積層したものであってもよく、またセパレータの厚さは、特に限定されないが、1μm～100μmが好ましく、5μm～30μmがより好ましい。この範囲内であれば、正負極間の短絡を防止しつつ、電池特性を向上させるこ

とができる。

【0021】

〔電解液〕

本実施の形態において、電解液は、特に限定されないが、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などの電解質を有機溶媒に溶解したものを挙げることができる。有機溶媒としては、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチルメチルカーボネート（MEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等のエステル系溶媒、γ-ブチロラクトン（GBL）、テトラヒドロフラン（THF）、テトラヒドロピラン（THP）、1,3-ジオキサン（DOX）、リン酸エチルジメチル（EDMP）、リン酸トリメチル（TMP）、リン酸プロピルジメチル（PDMP）などの溶媒を挙げることができ、これらを単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。さらに、電解液には、他の添加物が含まれていても良い。電解液の組合せ例として、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 、 $\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{EC}+\text{DEC}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{EC}+\text{DEC}$ 、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}$ 、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{GBL}$ 、 $\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{PC}$ 、 $\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{GBL}$ 、 $\text{LiBF}_4/\text{EDMP}$ 、 $\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{EDMP}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{EC}+\text{GBL}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{EC}+\text{GBL}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{EC}+\text{EDMP}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{EC}+\text{EDMP}$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、100℃以上の高温においても、イオン伝導性を有するために、有機溶媒はEC、PC、GBLなどの高沸点溶媒を含むことが望ましい。

また、電解液をゲル状にして用いることもでき、ゲル化する方法や材料は、特に限定しないが、電解液を20重量%～98重量%含有し、残部がポリマー成分であるゲルが好ましい。電解液の含有量が20重量%未満であると、ゲルのイオン伝導性が低くなり、セパレータに十分なイオン伝導性を付与できない。また、電解液含有量が98重量%を超えると、ゲルの粘度が低下し、セパレータの電解質保持能力が低下する。ポリマー成分としては特に限定するものではないが、メタクリル酸、アクリル酸系のモノマーや、アルキレンオキサイド、アクリロニトリル、エチレン、スチレン、ビニルアルコール、ビニルピロリドン等のモノマーを主鎖とする重合体、フッ化ビニリデンの単独重合体又は共重合体などを用いることができる。

また、電解液の代わりに、液を含まない固体電解質を用いることも可能である。固体電解質としては特に限定し

ないが、電池の作動温度において、イオン伝導性を有する材料であればよく、例えば、高分子固体電解質として、 Li 塩を含むポリエチレンオキシド（PEO）系、ポリアクリロニトリル（PAN）系、ポリエーテル系、ポリフッ化ビニリデン系及びポリメチルメタクリレート系の混合体、複合体及び共重合体が挙げられる。液を含まない固体電解質を用いると、電池の温度が上昇した時においても電池内部の圧力が上昇しない等の利点がある。

【0022】

〔電池容器〕

本実施の形態において、電池容器は特に限定はしないが、ステンレス、アルミニウムなどの金属からなる円筒型又は角型の容器、金属と樹脂により構成されるラミネートフィルムからなる袋状又は箱型の容器でもよい。このラミネートフィルムによる容器は熱融着（ヒートシール）によってシールすることができ、電池内部からの電解液の漏出や電池外部からの水分の侵入を防げるものであればよい。シール部に熱融着性を有する樹脂フィルムを用いることもできるが、金属を蒸着したり、金属めっきでコートしたり、アルミ等の金属箔をラミネートしたものが好ましい。金属箔を用いる場合、十分な厚さがあれば単独で用いることもできるが、一般には軽量化のために、数ミクロンから数十ミクロンの厚さの金属箔に樹脂がラミネートされたものが用いられる。そして、その内面には熱融着性を付与するためのポリエチレンやポリプロピレンのフィルム、外面には強度向上のためのポリエチレンテレフタレートや延伸ナイロンフィルムを積層させることが好ましい。

袋状容器の形成方法は各種のものが適用可能であり、例えば、角形に裁断したフィルムを二つ折りにして3方をヒートシールする方法、円筒型に形成したフィルムの両開口部をヒートシールする方法等を挙げることができる。容器材料は裁断したままのものを用いる場合もあるが、電極体に対応した凹部をプレス加工してから用いることもできる。ヒートシールした後に余分な容器材料を切断したり、曲げ加工を施したりしてもよい。

【0023】

〔電池〕

本実施の形態による電池は、負極に対して正極が対向しており、この正負極間に電解液を含浸させたセパレータが存在している構造であればよく、平板状の電極を複数枚重ね合わせた積層型構造、帯状の電極を巻回した巻き型構造、帯状の電極を折り畳みながら重ねた折り畳み型構造、又はこれらを組み合わせた複合構造にしてもよい。負極に対向する正極の面積を少し小さく（約1%～約10%）することにより、正負極間のイオン伝導性を向上させることができる。

また、電池の集電体部分に接続される集電端子は、電池内で安定に存在する導電性の材質であれば特に限定はし

ないが、正極ではアルミニウム、負極ではニッケル及び銅などの金属やニッケルメッキ銅のようなメッキ金属で形成されたものを集電体に接合したもので、活物質が塗布されていない集電体部分を取り出したものでもよい。

【0024】

以下、実施例により本発明の詳細を説明するが、これらにより本発明が限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

実施例1.

(正極の調製)

室温における体積固有抵抗が $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 、 135°C における体積固有抵抗が $20\Omega\cdot\text{cm}$ の特性を有するPTC導電性材料（カーボンブラックを60重量部、ポリエチレンを40重量部の割合で混練したもの）のペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ を有するPTC導電性材料の微粒子を得た。

得られたPTC導電性材料の微粒子10重量部、正極活物質として、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 —日本化学工業製）86重量部、及びバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと略す—呉羽化学製）4重量部を分散媒であるN-メチルピロリドン（以下、NMPと略す）に分散させて正極活物質層ペーストを得た。この正極活物質層ペーストを、正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にドクターブレード法により塗布し、 100°C で乾燥させた後、厚さ約 $100\mu\text{m}$ のシートを得た。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 $2.0\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $70\mu\text{m}$ の正極を得た。これを $48\text{mm}\times 58\text{mm}$ の大きさに切断し、長尺方向の端部 10mm の活物質層を一边のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。

(負極の調製)

メソフェーズカーボンマイクロビーズ（以下、MCMBと略す—大阪ガス製）90重量部及びPVDF10重量部をNMPに分散させて、負極活物質層ペーストを得た。この負極活物質層ペーストを、負極集電体となる厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔上に、ドクターブレード法により塗布した後、 100°C で乾燥し、厚さ約 $100\mu\text{m}$ のシートを得た。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 $2.0\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $70\mu\text{m}$ の負極を得た。これを $50\text{mm}\times 60\text{mm}$ の大きさに切断し、長尺方向の端部 10mm の活物質層を一边のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。

(セパレータの調製)

PVDF50重量部及び平均粒子径約 $0.01\mu\text{m}$ のアルミナ粉末（デグサ製）50重量部をNMPに溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペー

ストをドクターブレード法によりポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜をPETフィルムから剥がして、厚さ約 $20\mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55\text{mm}\times 55\text{mm}$ の大きさに切断した。

(電池の調製)

各部材を十分に真空乾燥させた後、活物質層が対向するように、正極と負極とを向かい合わせ、その間に多孔質セパレータフィルムを挟み込み、重ね合わせた後にテープで固定することにより電極体を得た。この電極体の正極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1mm のアルミ板をスポット溶接により接合させた。同様に、負極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1mm のニッケル板をスポット溶接により接合させた。これをアルミラミネートシートで封筒状に作成した外装袋に入れ、エチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート

（PC）の混合溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解した電解液を注入し、真空含浸した後、熱融着により減圧封口して実施例1の電池を得た。

【0026】

以下に示す方法を用いて、本発明の電池の評価を行った。結果を表1に示す。

なお、評価を行う際、正負電極に均一な力が掛かるように、厚さ 5mm のステンレス板を2枚用意し、これで電池を挟み込んでネジで固定した。

(容量試験)

50mA で 4.2V になるまで室温でCC/CV充電した後、 50mA の電流で放電した時の放電容量を測定した。

(オープン試験)

未充電の電池を常温のオープン中に移した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温し、その温度で120分間保持した。この後に電池を取り出して短絡の有無を確認した。

(短絡試験)

50mA で 4.2V までCC/CV充電した電池を常温のオープン中に移した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 140°C まで昇温し、その温度で正極と負極を短絡させ、最大電流値を測定した。

(PTC抵抗確認試験)

未充電の電池を常温のオープン中に移した後、正負両端子に配線を接続して電池の内部抵抗値を測定した（この抵抗値を R_1 とする）。次いで、この電池を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 140°C まで昇温させて、その温度で30分間保持し、電池の内部抵抗値を測定した（この抵抗値を R_2 とする）。この電池を自然放冷させて、常温まで冷却し、30分後に電池の内部抵抗値を測定した（この抵抗値を R_3 とする）。この電池の常温復帰後の抵抗増加率を、 $\{(R_3 - R_1) / (R_2 - R_1)\} \times 100$ として求めた。

【0027】

実施例2.

(正極の調製)

室温における体積固有抵抗が $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 135°C における体積固有抵抗が $20 \Omega \cdot \text{cm}$ の特性を有するPTC導電性材料(カーボンブラックを60重量部、ポリエチレンを40重量部の割合で混練したもの)のペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ を有するPTC導電性材料の微粒子を得た。

得られたPTC導電性材料の微粒子8重量部、正極活物質として、コバルト酸リチウム(LiCoO_2 -日本化学工業製)86重量部、導電助剤として、アセチレンブラック(電気化学工業製)2重量部、及びバインダーとして、PVDF4重量部を分散媒であるNMPに分散させて正極活物質層ペーストを得た。

次に、正極活物質層ペーストを、正極集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔上にドクターブレード法により塗布した後、 100°C で乾燥し、厚さ約 $100 \mu\text{m}$ のシートを得た。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 2.0 ton/cm^2 の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $70 \mu\text{m}$ の正極を得た。これを $48 \text{ mm} \times 58 \text{ mm}$ の大きさに切断し、長尺方向の端部 10 mm の活物質層を一边のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。

(負極の調製)

MCMB90重量部及びPVDF10重量部をNMPに分散させて、負極活物質層ペーストを得た。この負極活物質層ペーストを、負極集電体となる厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔上に、ドクターブレード法により塗布した後、 100°C で乾燥し、厚さ約 $100 \mu\text{m}$ のシートを得た。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 2.0 ton/cm^2 の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $70 \mu\text{m}$ の負極を得た。これを $50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の大きさに切断し、長尺方向の端部 10 mm の活物質層を一边のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。

(セパレータの調製)

PVDF50重量部及び平均粒子径約 $0.01 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末(デグサ製)50重量部をNMPに溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法によりポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜をPETフィルムから剥がして、厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ の大きさに切断した。

(電池の調製)

各部材を十分に真空乾燥させた後、活物質層が対向するように、正極と負極とを向かい合わせ、その間に多孔質セパレータフィルムを挟み込み、重ね合わせた後にテープで固定することにより電極体を得た。この電極体の正極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1 mm のアル

ミ板をスポット溶接により接合させた。同様に、負極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1 mm のニッケル板をスポット溶接により接合させた。これをアルミラミネートシートで封筒状に作成した外装袋に入れ、エチレンカーボネート(EC)及びプロピレンカーボネート

(PC)の混合溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)を 1 mol/dm^3 の濃度で溶解した電解液を注入し、真空含浸した後、熱融着により減圧封口して実施例2の電池を得た。

電池の評価は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0028】

実施例3.

(正極の調製)

正極活物質として、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)91重量部、導電助剤として、アセチレンブラック5重量部、及びバインダーとして、PVDF4重量部をNMPに分散させて正極活物質層ペーストを得た。この正極活物質層ペーストを、正極集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔上にドクターブレード法により塗布した後、 100°C で乾燥し、厚さ約 $100 \mu\text{m}$ のシートを得た。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 2.0 ton/cm^2 の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $70 \mu\text{m}$ の正極を得た。これを $48 \text{ mm} \times 58 \text{ mm}$ の大きさに切断し、長尺方向の端部 10 mm の活物質層を一边のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。

(負極の調製)

室温における体積固有抵抗が $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 135°C における体積固有抵抗が $20 \Omega \cdot \text{cm}$ の特性を有するPTC導電性材料(カーボンブラックを60重量部、ポリエチレンを40重量部の割合で混練したもの)のペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ を有するPTC導電性材料の微粒子を得た。

得られたPTC導電性材料の微粒子10重量部、負極活物質として、酸化スズ(SnO)粉末80重量部、及びバインダーとして、PVDF10重量部をNMPに分散させ負極活物質層ペーストを得た。この負極活物質層ペーストを、負極集電体となる厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔上にドクターブレード法により塗布した後、 100°C で乾燥し、厚さ約 $100 \mu\text{m}$ のシートを得た。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 2.0 ton/cm^2 の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $70 \mu\text{m}$ の負極を作製した。これを $50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の大きさに切断し、長尺方向の端部 10 mm の活物質層を一边のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。

それ以外は実施例1と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0029】

実施例4.

カーボンブラック30重量部とポリエチレン70重量部

とを混練したペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ を有する PTC 導電性材料の微粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0030】

実施例 5.

カーボンブラック 40 重量部とポリエチレン 60 重量部とを混練したペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ を有する PTC 導電性材料の微粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0031】

実施例 6.

カーボンブラック 70 重量部とポリエチレン 30 重量部とを混練したペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ を有する PTC 導電性材料の微粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0032】

実施例 7.

カーボンブラック 80 重量部とポリエチレン 20 重量部とを混練したペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ を有する PTC 導電性材料の微粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0033】

実施例 8.

(セパレータの調製)

ポリビニルアルコール (PVA-クラレ製) 30 重量部及び平均粒子径約 $0.01\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末 70 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。ペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55\text{mm} \times 55\text{mm}$ の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0034】

実施例 9.

(セパレータの調製)

ポリイミド (新日本理化製) 50 重量部及び平均粒子径約 $0.01\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末 50 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55\text{mm} \times 55\text{mm}$ の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を

行った。結果を表 1 に示す。

【0035】

実施例 10.

(セパレータの調製)

PVDF 50 重量部及び平均粒子径約 $0.01\ \mu\text{m}$ のシリカ粉末 (日本アエロジル製) 50 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55\text{mm} \times 55\text{mm}$ の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0036】

実施例 11.

(セパレータの調製)

PVDF 50 重量部及び平均粒子径約 $0.02\ \mu\text{m}$ のチタニア粉末 (日本アエロジル製) 50 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55\text{mm} \times 55\text{mm}$ の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0037】

実施例 12.

(セパレータの調製)

PVDF 25 重量部及び平均粒子径約 $0.5\ \mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末 75 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55\text{mm} \times 55\text{mm}$ の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0038】

実施例 13.

(セパレータの調製)

PVDF 25 重量部及び平均粒子径約 $0.5\ \mu\text{m}$ の窒化ケイ素粉末 75 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $55\text{mm} \times 55\text{mm}$ の大きさに切断

した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0039】

実施例 14.

(セパレータの調製)

PVDF 67 重量部及び平均粒子径約 0.5 μm のポリメタクリル酸メチル粉末 33 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、60℃で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 20 μm の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを 55mm×55mm の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0040】

実施例 15.

(セパレータの調製)

PVDF 67 重量部及び平均粒子径約 0.5 μm のアラミド粉末 33 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、60℃で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 20 μm の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを 55mm×55mm の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0041】

実施例 16.

(セパレータの調製)

PVDF 67 重量部及び平均粒子径約 0.5 μm の PET 粉末 33 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、60℃で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 20 μm の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを 55mm×55mm の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0042】

実施例 17.

正極及び負極は、実施例 2 と同様にして調整した。

PVDF 50 重量部及び平均粒子径約 0.01 μm のアルミナ粉末 50 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。次に、このセパレータペーストをドクターブレード法により、負極の負極活物質層面に直接塗布し、その上に正極の正極活物質層面を重ね合わせ

た後、100℃で真空乾燥し、多孔質セパレータ層に正極及び負極が接着された電極体を得た。この時、正極及び負極に挟まれた多孔質セパレータの厚さは約 20 μm であった。この電極体の正極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1mm のアルミ板をスポット溶接により接合させた。同様に、負極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1mm のニッケル板をスポット溶接により接合させた。これをアルミラミネートシートで封筒状に作成した外装袋に入れ、エチレンカーボネート (EC) 及びジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒に六フッりん酸リチウム (LiPF_6) を 1mol/dm³ の濃度で溶解した電解液を注入し、真空含浸した後に熱融着により減圧封口して実施例 17 の電池を得た。

電池の評価は実施例 2 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

【0043】

実施例 18.

(セパレータの調製)

PVDF 50 重量部及び平均粒子径約 0.01 μm のアルミナ粉末 50 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをスクリーン印刷法によりポリエステル不織布基材の一方の面に塗布し、60℃で乾燥させた。同様にもう一方の面に塗布し、60℃で乾燥させ、シート状基材を含む多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムの厚さは約 40 μm であった。このフィルムを 55mm×55mm の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0044】

実施例 19.

(セパレータの調製)

PVDF 40 重量部、平均粒子径約 0.01 μm のアルミナ粉末 50 重量部及び平均粒子径約 5 μm のアルミナ粉末 (住友化学製) 10 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗布し、60℃で乾燥させた後、塗布した膜を PET フィルムから剥がして、厚さ約 25 μm の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを 55mm×55mm の大きさに切断した。

それ以外は実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0045】

実施例 20.

(セパレータの調製)

PVDF 33 重量部及び平均粒子径約 0.1 μm のアルミナ粉末 (住友化学製) 67 重量部を NMP に溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法により PET フィルム上に塗

布し、60℃で乾燥させた後、塗布した膜をPETフィルムから剥がして、厚さ約20μmの多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを55mm×55mmの大きさに切断した。

それ以外は実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0046】

実施例21.

(セパレータの調製)

PVDF 25重量部及び平均粒子径約1.0μmのアルミナ粉末(住友化学製)75重量部をNMPに溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法によりPETフィルム上に塗布し、60℃で乾燥させた後、塗布した膜をPETフィルムから剥がして、厚さ約20μmの多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを55mm×55mmの大きさに切断した。

それ以外は実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0047】

実施例22.

(セパレータの調製)

PVDF 20重量部及び平均粒子径約10μmのアルミナ粉末(住友化学製)80重量部をNMPに溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法によりPETフィルム上に塗布し、60℃で乾燥させた後、塗布した膜をPETフィルムから剥がして、厚さ約30μmの多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを55mm×55mmの大きさに切断した。

それ以外は実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0048】

実施例23.

PVDFと平均粒子径約0.01μmのアルミナ粉末(デグサ製)との重量比を10:1としてセパレータを調製する以外は、実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0049】

実施例24.

PVDFと平均粒子径約0.01μmのアルミナ粉末(デグサ製)との重量比を5:1としてセパレータを調製する以外は、実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0050】

実施例25.

PVDFと平均粒子径約0.01μmのアルミナ粉末(デグサ製)との重量比を2:1としてセパレータを調製する以外は、実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0051】

実施例26.

PVDFと平均粒子径約0.01μmのアルミナ粉末(デグサ製)との重量比を2:3としてセパレータを調製する以外は、実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】

実施例27.

PVDFと平均粒子径約0.01μmのアルミナ粉末(デグサ製)との重量比を1:2としてセパレータを調製する以外は、実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】

実施例28.

(セパレータの調製)

実施例2において、セパレータペーストを塗布する厚さを変えて、厚さ約10μmの多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを55mm×55mmの大きさに切断した。

それ以外は実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0054】

実施例29.

(セパレータの調製)

実施例2において、セパレータペーストを塗布する厚さを変えて、厚さ約50μmの多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを55mm×55mmの大きさに切断した。

それ以外は実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0055】

実施例30.

(セパレータの調製)

実施例2において、セパレータペーストを塗布する厚さを変えて、厚さ約100μmの多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを55mm×55mmの大きさに切断した。

それ以外は実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】

実施例31.

(セパレータの調製)

実施例2において、セパレータペーストを塗布する厚さを変えて、厚さ約200μmの多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを55mm×55mmの大きさに切断した。

それ以外は実施例2と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0057】

50 実施例32.

セパレータとしてポリイミド多孔質膜（宇部興産製、熱分解点 300℃以上）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0058】

比較例 1.

（正極の調製）

正極活物質として、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を 91 重量部、導電助剤として、アセチレンブラック 5 重量部、及びバインダーとして、PVDF 4 重量部を NMP に分散させて正極活物質層ペーストを得た。この正極活物質層ペーストを、正極集電体となる厚さ 20 μm のアルミ箔上にドクターブレード法により塗布した後、100℃で乾燥し、厚さ約 100 μm のシートを得た。さらに、このシートを、温度 20℃、線圧 2.0 ton/cm^2 の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 70 μm の正極を得た。これを 48mm×58mm の大きさに切断し、長尺方向の端部 10mm の活

物質層を一辺のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。

それ以外は実施例 1 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0059】

比較例 2.

セパレータとしてポリオレフィン系多孔質シート（セルガード #2400、融点 160℃）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0060】

比較例 3.

PVDF 100 重量部を NMP に溶解分散させてセパレータペースト調製する以外は、実施例 2 と同様にして電池を調製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0061】

【表 1】

| | 放電容量 (mAh) | 短絡の有無 | 短絡電流 (A) | 抵抗増加率 (%) |
|--------|------------|-------|----------|-----------|
| 実施例 1 | 50 | 無 | 0.5 | 30 |
| 実施例 2 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 3 | 50 | 無 | 1.2 | 40 |
| 実施例 4 | 40 | 無 | 0.5 | 70 |
| 実施例 5 | 49 | 無 | 0.5 | 55 |
| 実施例 6 | 50 | 無 | 2 | 20 |
| 実施例 7 | 50 | 無 | 5 | 15 |
| 実施例 8 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 9 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 10 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 11 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 12 | 49 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 13 | 49 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 14 | 49 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 15 | 49 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 16 | 49 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 17 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 18 | 48 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 19 | 49 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 20 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 21 | 48 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 22 | 40 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 23 | 35 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 24 | 46 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 25 | 47 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 26 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 27 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 28 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 29 | 48 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 30 | 46 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 31 | 40 | 無 | 0.9 | 10 |
| 実施例 32 | 50 | 無 | 0.9 | 10 |
| 比較例 1 | 50 | 無 | 13.4 | — |
| 比較例 2 | 50 | 有 | 0.5 | 100 |
| 比較例 3 | 25 | 無 | 0.9 | 20 |

【0062】

実施例 33.

室温における体積固有抵抗が $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 135°C における体積固有抵抗が $20 \Omega \cdot \text{cm}$ の特性を有する P

TC 導電性材料（カーボンブラックを 60 重量部、ポリエチレンを 40 重量部の割合で混練したもの）のペレットをジェットミル方式により粉碎し、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ を有する PTC 導電性材料の微粒子を得た。

得られたPTC導電性材料の微粒子8重量部、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 86重量部、導電助剤としてアセチレンブラック2重量部、及びバインダーとしてPVDF4重量部を分散媒であるNMPに分散させて正極活物質層ペーストを得た。この正極活物質層ペーストを、正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔の一方の面上にドクターブレード法により塗布した後、 100°C で乾燥させた。同様にもう一方の面に塗布し、 100°C で乾燥させ、正極集電体の両面に正極活物質層が塗布された正極シートを得た。このシートの厚さは約 $150\mu\text{m}$ であった。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 $2.0\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $100\mu\text{m}$ の正極を得た。これを $48\text{mm}\times 210\text{mm}$ の大きさに切断し、長さ方向の端部 10mm の活物質層を一边のみ剥して、箔部を露出させて集電部とした。この正極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1mm のアルミ板をスポット溶接により接合させた。

(負極の調製)

MCMB90重量部及びPVDF10重量部をNMPに分散させて、負極活物質層ペーストを得た。この負極活物質層ペーストを、負極集電体となる厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔の一方の面上にドクターブレード法により塗布した後、 100°C で乾燥させた。同様にもう一方の面に塗布し、 100°C で乾燥させ、負極集電体の両面に負極活物質層が塗布された負極シートを得た。このシートの厚さは約 $150\mu\text{m}$ であった。さらに、このシートを、温度 20°C 、線圧 $2.0\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約 $100\mu\text{m}$ の負極を得た。これを $50\text{mm}\times 280\text{mm}$ の大きさに切断し、長さ方向の端部 10mm の活物質層を一边のみ剥して箔部を露出させて集電部とした。この負極集電部に、融着材を付着させた厚さ 0.1mm のニッケル板をスポット溶接により接合させた。

(セパレータの調製)

PVDF50重量部及び平均粒子径約 $0.01\mu\text{m}$ のアルミナ粉末50重量部をNMPに溶解分散させ、セパレータペーストを得た。このセパレータペーストをドクターブレード法によりPETフィルム上に塗布し、 60°C で乾燥させた後、塗布した膜をPETフィルムから剥がして、厚さ約 $20\mu\text{m}$ の多孔質セパレータフィルムを得た。このフィルムを $53\text{mm}\times 300\text{mm}$ の大きさに切断した。

(巻き電池の調製)

各部材を十分に真空乾燥させ、負極の両面に多孔質セパレータフィルムを1枚ずつ重ねた後、巻き治具にセットし、正極を重ねて長円状に巻き込み、テープで固定することにより巻き電極体を得た。これをアルミラミネートシートで封筒状に作成した外装袋に入れ、エチレンカーボネート (EC) 及びジエチルカーボネート (DEC)

の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解した電解液を注入し、真空含浸した後に熱融着により減圧封口して実施例33の電池を得た。

【0063】

以下に示す方法を用いて、実施例33の電池の評価を行った。

(容量試験)

430mA で 4.2V になるまで室温でCC/CV充電した後、 430mA の電流で放電した時の放電容量を測定したところ、 430mAh であった。

(オープン試験)

未充電の電池を、常温のオープン中に移した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温して、その温度で 180分 間保持した。この後に電池を取り出して短絡の有無を確認したところ、短絡は無かった。

(短絡試験)

430mA で 4.2V になるまで室温でCC/CV充電した電池を常温のオープン中に移した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 140°C まで昇温し、その温度で正極と負極を短絡させ、最大電流値を測定したところ、 0.5A であった。

【0064】

実施例34.

実施例1の正極の調製において、正極活物質層の全固形分 (PTC導電性材料、正極活物質及びバインダー) 100 重量部に対して、正極活物質とバインダーとの割合を $43:2$ にしながらPTC導電性材料を $0.2\sim 20$ 重量部まで変化させて正極を調製した。この正極を用いて実施例1と同様に電池を調製し、放電容量を測定した。また、この正極の両面にアルミニウム箔を融着し、一方のアルミニウム箔にプラス側の電圧端子及び電流端子を接続し、もう一方のアルミニウム箔にマイナス側を接続した。この端子に定電流を流したときの電圧降下を測定することにより抵抗値 (ここでは体積固有抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$)) を求めた。結果を図2に示す。

【0065】

実施例35.

実施例1の正極の調製において、PTC導電性材料ペレットの粉碎条件を変え、さらに分級することにより平均粒子径の異なる ($0.05\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$) PTC導電性材料の微粒子を得た。このPTC導電性材料微粒子を用いて正極を調製した。この正極を用いて実施例1と同様に電池を調製し、放電容量を測定した。この正極の両面にアルミニウム箔を融着し、一方のアルミニウム箔にプラス側の電圧端子及び電流端子を接続し、もう一方のアルミニウム箔にマイナス側を接続した。この端子に定電流を流したときの電圧降下を測定することにより抵抗値 (ここでは体積固有抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$)) を求めた。結果を図3に示す。

【0066】

以上の実施例から明らかなように、本発明の電池は、優れた放電特性を示し、且つ 90℃～160℃の温度において電流を減少させ、200℃以下の温度においても短絡に至ることが無いので、安全性の観点から大変優れている。

【0067】

なお、本発明は、リチウム二次電池に適用した場合に効果が大きい。リチウム一次電池、マンガン-亜鉛電池、銀-亜鉛電池のような一次電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池、ポリマー電池、カーボン二次電池のような二次電池などに適用することもできる。

【0068】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、イオン伝導性及び耐熱性に優れるセパレータと、90℃～160℃において、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含

む活物質層を有する電極とを備えた電池を提供することができる。また、本発明の製造方法によれば、内部短絡や外部短絡などによる異常発熱時においても極めて安全性の高い電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の一実施形態の断面図である。

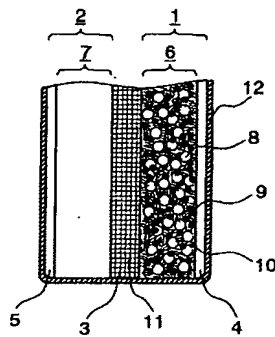
【図2】正極に含まれる PTC 導電性材料の割合と、体積固有抵抗又は放電容量との関係を示す図である。

【図3】正極に含まれる PTC 導電性材料の平均粒子径と、体積固有抵抗又は放電容量との関係を示す図である。

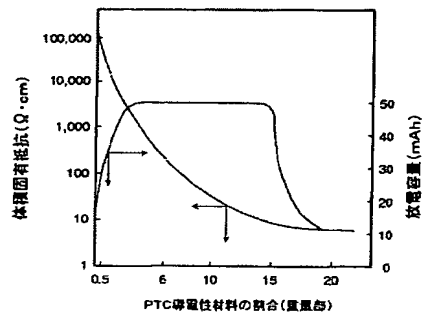
【符号の説明】

1 正極、2 負極、3 セパレータ、4 正極集電体、5 負極集電体、6 正極活物質層、7 負極活物質層、8 活物質、9 PTC 導電性材料、10 バインダー、11 電解液、12 電池容器。

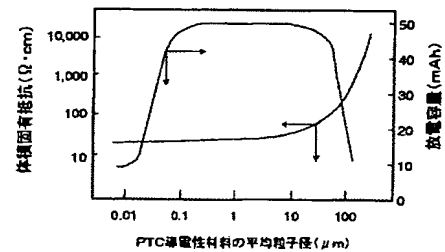
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72) 発明者 相原 茂
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72) 発明者 吉瀬 万希子
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72) 発明者 濱野 浩司
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72) 発明者 西村 隆
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72) 発明者 吉岡 省二
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72) 発明者 竹村 大吾
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72) 発明者 栗木 宏徳
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72) 発明者 廣井 治
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 荒金 淳

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内

F ターム (参考) 5H021 AA06 CC02 EE02 EE30 HH06

5H022 AA09 AA18 EE07 KK01

5H029 AJ12 AJ14 AK03 AK05 AK16 AL01 AL02 AL06 AL07 AL12

AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ14 BJ27 CJ07

CJ08 CJ22 DJ04 DJ08 EJ03 EJ04 EJ12 HJ14

5H050 AA15 AA19 BA17 CA07 CA08 CA09 CA11 CA20 CA22 CA25

CA26 CB02 CB03 CB07 CB08 CB12 DA02 DA03 DA10 DA11

DA19 EA01 EA09 EA23 FA05 GA09 GA10 GA22 HA14